

P00NM-086US

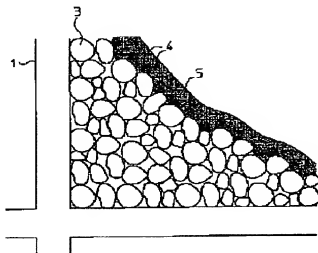
CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS FROM ENGINE AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP9038498
Publication date: 1997-02-10
Inventor: KAMIOKA TOSHITSUGU; ICHIKAWA TOMOJI;
SHIMIZU TAEKO; KODA YUKI
Applicant: MAZDA MOTOR
Classification:
- international: B01J29/068; B01D53/94; B01J23/63
- european:
Application number: JP19950195367 19950731
Priority number(s): JP19950195367 19950731

Abstract of JP9038498

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively prevent the thermal deterioration of catalytically active seeds based on palladium oxide and to maintain exhaust gas purifying performance in a satisfactory state.

SOLUTION: An HC adsorbent layer 3 having many pores is formed on a catalyst carrier made of a monolithic carrier 1, catalytically active seeds 4 based on palladium oxide are carried on the HC adsorbent layer 3 and a promoter 5 having oxygen occluding ability is further carried so as to coat the catalytically active seeds 4. The objective catalyst for purification of exhaust gas disposed in the exhaust system of an engine is obtd.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-38498

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/068	Z A B		B 0 1 J 29/068	Z A B A
B 0 1 D 53/94			B 0 1 D 53/96	1 0 4 Z
B 0 1 J 23/63			B 0 1 J 23/56	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-195367

(22) 出願日 平成7年(1995)7月31日

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72) 発明者

上岡 敏嗣

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ

株式会社内

(72) 発明者

市川 智士

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ

株式会社内

(72) 発明者

清水 多恵子

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ

株式会社内

(74) 代理人

弁理士 小谷 悦司 (外3名)

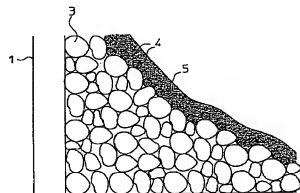
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンジンの排気ガス浄化用触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化パラジウムを主体とする触媒活性種の熱劣化を効果的に防止して排気ガスの浄化性能を互に良好状態に維持する。

【解決手段】 エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化用触媒であって、モノリス型担体1からなる触媒担体に多数の細孔を有するH₂C吸着剤層3を形成し、このH₂C吸着剤層3上に、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種4を担持させるとともに、この触媒活性種4を被覆するように酸素吸蔵能力を有する助触媒5を担持させるエンジン排気ガス浄化用触媒およびその製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化用触媒であって、触媒担体に多数の細孔を有する H₂O 吸着剤層を形成し、この H₂O 吸着剤層上に、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種を担持させるとともに、この触媒活性種を被覆するように酸素吸蔵能力を有する助触媒を担持させたことを特徴とするエンジンの排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 酸化セリウムからなる助触媒によって触媒活性種を被覆したことを特徴とする請求項 1 記載のエンジンの排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 触媒担体の容積に対する酸化セリウムの担持量を 15～100 g/l の範囲内に設定したことを特徴とする請求項 2 記載のエンジンの排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 Y 型ゼオライトまたは β 型ゼオライトからなる H₂O 吸着剤層を触媒担体に形成したことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のエンジンの排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化用触媒の製造方法であって、触媒担体にゼオライトをウォッシュコートして H₂O 吸着剤層を形成した後、パラジウム化合物溶液を上記 H₂O 吸着剤層に含浸させるとともに、その上にセリウム化合物溶液を含浸させ、上記パラジウム化合物およびセリウム化合物を焼成することにより生成した酸化パラジウムを主体とする触媒活性種と、酸化セリウムからなる助触媒とを H₂O 吸着剤層に担持させたことを特徴とするエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 6】 エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化用触媒の製造方法であって、触媒担体にゼオライトをウォッシュコートして H₂O 吸着剤層を形成した後、この H₂O 吸着剤層にセリウム化合物溶液を含浸させるとともに、その上にパラジウム化合物溶液を含浸させた後、さらにその上にセリウム化合物溶液を含浸させ、このパラジウム化合物およびセリウム化合物を焼成することにより生成した酸化セリウムからなる下層の助触媒層と上層の助触媒層との間に、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種を担持させたことを特徴とするエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エンジンの排気ガス中に含まれる未燃成分を浄化する排気ガス浄化用触媒およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来例】 一般に、自動車等に搭載されたエンジンの排気ガス中には、H₂O（炭化水素）等の未燃成分が含まれているので、エンジンの排気通路に排気ガス浄化用触媒を配設することにより、上記未燃成分を酸化して排気ガ

スを浄化することが行われているが、上記排気ガス浄化用触媒が加熱されて 250℃ 程度の活性化温度以上にならないと、十分な浄化機能が得られないという問題がある。特に、エンジンの始動直後においては、排気ガス中の H₂O 濃度が高いので、この H₂O 成分を効果的に酸化できるようにすることが望まれている。

【0003】 このため、例えば特開平 3-262541 号公報に示されるように、モノリス型の担体にゼオライト層からなる H₂O 吸着剤層を形成するとともに、プラチナ、パラジウムおよびロジウム等の貴金属からなる触媒活性種を上記 H₂O 吸着剤層に担持させてなるエンジンの排気ガス浄化用触媒が提案されている。

【0004】 上記排気ガス浄化用触媒は、エンジンの始動直後において触媒活性種が十分に加熱されていない不活性状態にある場合に、エンジンの排気ガス中に含まれた H₂O 成分等の未燃成分を上記 H₂O 吸着剤層に吸着させることにより、この未燃成分が大気中に放出されるのを防止し、かつ触媒活性種が排気ガスにより加熱されて活性化された後に、この触媒活性種の酸化促進作用により H₂O 吸着剤層から離脱した未燃成分を酸化してこれを浄化するように構成されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記触媒活性種として酸化パラジウムを使用した場合、この酸化パラジウムは低温度で活性化するため、上記 H₂O 成分を効果的に酸化できるという利点を有する反面、900℃ 以上の温度で容易に熱劣化して未燃成分の酸化促進作用が低下する傾向がある。これは、上記酸化パラジウムが還元されて活性の低いパラジウムに変化することに起因すると考えられる。

【0006】 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種の熱劣化を効果的に防止して排気ガスの浄化性能をより良好状態に維持することができ、エンジンの排気ガス浄化用触媒およびその製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 に係る発明は、エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化用触媒であって、触媒担体に多数の細孔を有する H₂O 吸着剤層を形成し、この H₂O 吸着剤層上に、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種を担持させるとともに、この触媒活性種を被覆するように酸素吸蔵能力を有する助触媒を担持させたものである。

【0008】 この構成によれば、エンジンの始動後に排出された H₂O 成分等の未燃成分が H₂O 吸着剤層に吸着されるとともに、この H₂O 吸着剤層が加熱された時点で、吸着された未燃成分が H₂O 吸着剤層から離脱する。そして、上記 H₂O 吸着剤層から離脱した未燃成分が、助触媒から放出された酸素を利用した触媒活性種の酸化促進作

用によって効果的に酸化されるとともに、触媒活性種の熱劣化が上記助触媒の存在によって抑制されることになる。

【0009】請求項2に係る発明は、上記請求項1記載のエンジンの排気ガス浄化用触媒において、酸化セリウムからなる助触媒によって触媒活性種を被覆したものである。

【0010】この構成によれば、H₂O吸着剤層から離脱した未燃成分が、酸化セリウムから放出される酸素と結合することにより効果的に酸化され、かつ上記酸化パラジウムを主体とする触媒活性種の熱劣化が上記酸化セリウムの存在によって抑制されることになる。

【0011】請求項3に係る発明は、上記請求項2記載のエンジンの排気ガス浄化用触媒において、触媒担体の容積に対する酸化セリウムの担持量を15～100g/lの範囲内に設定したものである。

【0012】この構成によれば、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種の熱劣化を抑制するために必要かつ十分な量の酸化セリウムがH₂O吸着剤層上に担持されることになる。

【0013】請求項4に係る発明は、上記請求項1～3のいずれかに記載のエンジンの排気ガス浄化用触媒において、Y型ゼオライトまたはβ型ゼオライトからなるH₂O吸着剤層を触媒担体に形成したものである。

【0014】この構成によれば、比較的大きな孔径を有する細孔が形成されたY型ゼオライトまたはβ型ゼオライトからなるH₂O吸着剤層に、エンジンの始動後に排出されたH₂O成分等の未燃成分が効果的に吸着されることになる。

【0015】請求項5に係る発明は、エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化用触媒の製造方法であって、触媒担体にゼオライトをウォッシュコートしてH₂O吸着剤層を形成した後、パラジウム化合物溶液を上記H₂O吸着剤層に含浸させるとともに、その上にセリウム化合物溶液を含浸させ、上記パラジウム化合物およびセリウム化合物を焼成することにより生成した酸化パラジウムを主体とする触媒活性種と、酸化セリウムからなる助触媒とをH₂O吸着剤層に担持させたものである。

【0016】この構成によれば、H₂O吸着剤層上に担持された酸化パラジウムを主体とする触媒活性種が、酸化セリウムからなる助触媒によって被覆されることになる。これによって、上記H₂O吸着剤層から離脱した未燃成分を上記酸化パラジウムの触媒作用により燃焼させる際に、この酸化パラジウムが熱劣化することが上記酸化セリウムから放出される酸素によって効果的に抑制されることになる。

【0017】請求項6に係る発明は、エンジンの排気系に設置される排気ガス浄化用触媒の製造方法であって、触媒担体にゼオライトをウォッシュコートしてH₂O吸着剤層を形成した後、このH₂O吸着剤層にセリウム化合物

溶液を含浸させるとともに、その上にパラジウム化合物溶液を含浸させた後、さらにその上にセリウム化合物溶液を含浸させ、このパラジウム化合物およびセリウム化合物を焼成することにより生成した酸化セリウムからなる下層の助触媒層と上層の助触媒層との間に、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種を担持させたものである。

【0018】この構成によれば、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種が、H₂O吸着剤層上に担持された下層の助触媒層と、上層の助触媒層との間に挟持された状態で担持され、上記H₂O吸着剤層から離脱した未燃成分を上記酸化パラジウムの触媒作用により燃焼させる際に、この酸化パラジウムが熱劣化して還元されることが上記上下の助触媒層から放出される酸素によって効果的に抑制されることになる。

【0019】
【発明の実施の形態】図1および図2は、本発明に係るエンジンの排気ガス浄化用触媒の実施形態を示している。この排気ガス浄化用触媒は、エンジンから排出された排気ガスが導入される複数の貫通孔2を有するモノリス型担体1と、上記貫通孔2の内壁面に担持されたH₂O吸着剤層3とを有し、このH₂O吸着剤層3の表面には、酸化パラジウム等からなる触媒活性種4と、酸素吸蔵能力を有する助触媒5とが担持されている。

【0020】上記H₂O吸着剤層3は、排気ガス中に含まれたH₂O成分等の未燃成分が吸着される多数の細孔を有し、かつ所定の耐熱性を有するものであるが、その材質は問わないが、各種のH₂O成分を効果的に吸着するためには、比較的大きな孔径の細孔を有するY型ゼオライトまたはβ型ゼオライトを使用することが望ましい。

【0021】上記触媒活性種4は、酸化パラジウム(PdO)を主体とし、これに必要に応じて酸化プラチナ(PtO)または酸化ロジウム(RhO)等の貴金属化合物が添加されることによって構成され、H₂O吸着剤層3の表面に担持されている。また、上記モノリス型担体1に対する触媒活性種4の担持量は、0.1g/l以上であれば、特に限定されるものではないが、この触媒活性種4による排気ガス浄化機能を維持しつつ、不必要な触媒活性種4が担持されるのを防止するためには、3～15g/lの範囲内に設定することが望ましい。

【0022】上記助触媒5は、酸化セリウム(CeO₂)の粒子からなり、上記触媒活性種4の設置部を被覆するようにH₂O吸着剤層3の表面に担持されている。また、上記モノリス型担体1の容積に対する助触媒5の担持量は、15～100g/lの範囲内に設定されている。

【0023】上記排気ガス浄化用触媒の製造方法の実施形態について以下に説明する。まず、耐熱性金属材料またはセラミックス材等によって上記モノリス型担体1を形成するとともに、上記H₂O吸着剤層3を構成するY型ゼ

オライトまたは β 型ゼオライトの粉末と、バインダーとなる20wt%の水和アルミナと、適量の純水とを加えることによってスラリーを調製した後、このスラリー中に上記モノリス型担体1を浸漬させてこの担体1に上記スラリーを付着させる。

【0024】そして、余分なスラリーをエアブローによって吹き飛ばして乾燥させ、この作業を繰り返すことにより、適量のスラリーをモノリス型担体1に担持させた後、このスラリーを500°C程度の温度で約1時間に亘って焼成するウォッシュコート法により、モノリス型担体1に形成された各貫通孔2の内壁面に、多数の細孔を有するH₂C吸着剤層3を担持させる。

【0025】次いで、硝酸パラジウムを含有する水溶液中に上記モノリス型担体1の下端部を浸漬することにより、上記H₂C吸着剤層3に適量の硝酸パラジウム溶液を含浸させた後、この溶液を200°Cの温度下で2時間加熱して乾燥させた後、これを500°Cの温度下で2時間加熱して焼成することにより、酸化パラジウムからなる触媒活性層4を上記H₂C吸着剤層3上に担持させる。

【0026】また、硝酸セリウムを含有する水溶液中に、上記モノリス型担体1の下端部を浸漬することにより、上記H₂C吸着剤層3に適量の硝酸セリウム水溶液を含浸させ、この溶液を200°Cの温度下で2時間加熱して乾燥させた後、これを500°Cの温度下で2時間加熱して焼成することにより、上記触媒活性層4の設置部を被覆するように、酸化セリウムからなる助触媒5を上記H₂C吸着剤層3上に担持させる。

【0027】このようにモノリス型担体1からなる触媒担体に形成されたH₂C吸着剤層3上に、酸化パラジウムを主体とする触媒活性層4を担持させたため、エンジンの始動直後に多量に排出されたH₂C成分等の未燃成分を上記H₂C吸着剤層3の細孔に吸着させることができるのと同時に、H₂C吸着剤層3が加熱されてその細孔から脱離した未燃成分を、上記触媒活性層4の触媒作用によって効果的に酸化させることができる。

【0028】そして、上記H₂C吸着剤層3上に担持された触媒活性層4を被覆するように、酸素吸蔵能力を有する酸化セリウムからなる助触媒5を担持させたため、この助触媒5から放出される酸素を利用して、上記H₂C吸着剤層3から脱離したH₂C成分等の未燃成分を、上記触媒活性層4の酸化促進作用により効果的に燃焼させることができ、排気ガスを効率よく浄化することができる。

【0029】また、上記酸化パラジウムからなる触媒活性層4と、これを被覆するように担持された上記酸化セリウムからなる助触媒5とが酸素を共有することとなるため、上記酸化パラジウムが加熱されてその酸素が脱離した場合に、上記酸化セリウムから供給された酸素が上記触媒活性層4と結合することにより、上記酸化パラジウムが還元されることが防止され、その活性を良好

状態に維持することができる。

【0030】したがって、上記構成の排気ガス浄化用触媒によれば、H₂C吸着剤層3から脱離したH₂C成分等の未燃成分を確実に燃焼させて排気ガスを浄化する効果と、上記触媒活性層4を構成する酸化パラジウムが熱劣化して活性の低いパラジウムに還元されるのを防止する効果とが同時に得られることになる。

【0031】上記構成の排気ガス浄化用触媒の効果を確証するために行った実験例について以下に説明する。例えば、モノリス型担体1の容積1l当り150gの超安定Y型ゼオライト（略称USY、ケイパン比60）を担持させることによってH₂C吸着剤層3を形成した後、パラジウム濃度が4.5wt%に設定された硝酸パラジウム水溶液中に上記モノリス型担体1を浸漬することにより、モノリス型担体1の容積1l当り156gの硝酸パラジウム水溶液を上記H₂C吸着剤層3に付着させる。そして、上記水溶液中の硝酸パラジウム成分を焼成することにより、酸化パラジウムからなる触媒活性層4を、上記モノリス型担体1の容積に対して7g/lの割合で上記H₂C吸着剤層3の表面に担持させる。

【0032】その後、セリウムイオンの濃度が4mol/lに設定された硝酸セリウム水溶液に上記モノリス型担体1を浸漬することにより、モノリス型担体1の容積1l当り100mlの硝酸セリウム水溶液を上記H₂C吸着剤層3に付着させる。そして、上記水溶液中の硝酸セリウム成分を焼成することにより、酸化セリウムからなる助触媒5を、上記モノリス型担体1の容積に対して70g/lの割合でH₂C吸着剤層3の表面に担持させる。

【0033】このようにしてモノリス型担体1上に、USYからなるH₂C吸着剤層3が150g/lの割合で担持され、かつこのH₂C吸着剤層3上に、酸化パラジウムを主体とする触媒活性層4が7g/lの割合で担持されるとともに、この触媒活性層4を被覆するように酸化セリウムからなる助触媒5が70g/lの割合で担持された排気ガス浄化用触媒を製造する。

【0034】上記のようにして製造された本発明の実施例1に係る排気ガス浄化用触媒と、図3に示すように、モノリス型担体1に超安定Y型ゼオライトからなるH₂C吸着剤層3が150g/lの割合で担持されるとともに、このH₂C吸着剤層3上に酸化セリウムからなる助触媒5が70g/lの割合で担持され、かつこの助触媒5上に酸化パラジウムからなる触媒活性層4が7g/lの割合で担持された比較例1に係る排気ガス浄化用触媒とに、下記の模擬排気ガスをそれぞれ供給し、H₂C成分の浄化状態を確認する実験を行ったところ以下のようなデータが得られた。

【0035】すなわち、上記各排気ガス浄化用触媒に、プロピレン(C₃H₆)と、一酸化炭素(CO)と、一酸化窒素(NO)と、二酸化炭素(CO₂)と、窒素(N₂)と、水素(H₂)と、酸素(O₂)と、水蒸気

(H₂O)とからなり、A/Fが14.7±0.9の範囲に設定された模擬ガスを、60000h⁻¹の空間速度(SV)で供給しつつ、雰囲気温度を室温から10°C/分の速度で昇温し、HC浄化率が50%となる温度、いわゆるT50を測定したところ、下記の表1に示すような実験データが得られた。

【0036】

【表1】

	実施例1	比較例1
触媒処理前	208°C	196°C
触媒処理後	222°C	263°C

【0037】このデータから、後述する熱処理を行う前には、実施例1および比較例1のT50の温度がそれぞれ208°Cおよび196°Cとなり、いずれも比較的低温で触媒活性種4が活性化してHC成分が浄化されていることが確認された。

【0038】次いで、上記実施例1および比較例1に係る排気ガス浄化用触媒を、それぞれ900°Cの温度で50時間に亘り加熱して熱処理した後、上記模擬排気ガスを供給することにより、同様の実験を行ったところ、上記表1の下段に示すようなデータが得られた。

【0039】上記データから、本発明の実施例1の排気ガス浄化用触媒では、上記T50が222°Cとなり、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種4の活性温度がわずかに低下しているに過ぎないのに対し、比較例1の排気ガス浄化用触媒では、上記T50が263°Cとなり、上記触媒活性種4の活性が顕著に低下していることが確認された。このことから、図3に示すように、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種4を被覆することなく、その下方に助触媒5を担持させてなる比較例1に比べ、図2に示すように、触媒活性種4を被覆するように助触媒5を担持させてなる本発明の実施例1では、触媒活性種4の熱劣化を生じにくいことが分る。

【0040】また、上記本発明の実施例1に係る排気ガス浄化用触媒と、比較例1に係る排気ガス浄化用触媒と、プラチナーロジウム系の触媒活性種を有する通常の三元触媒とにそれぞれ上記熱処理を施すとともに、これ

CeO ₂ 担持量	0g/l	15g/l	35g/l	70g/l	100g/l
触媒処理前	190°C	215°C	218°C	208°C	217°C
触媒処理後	260°C	217°C	224°C	222°C	226°C

【0046】上記データから、モノリス型担体1の容積に対する助触媒5の担持量を15g/l以上に設定することにより、熱処理後のT50を230°C未満に維持して触媒活性種4の熱劣化を抑制できることが確認された。また、上記硝酸セリウム溶液をHC吸着剤層3に含浸させて焼成することにより、酸化セリウムからなる助

触媒5を担持させることができる担持量の上限値は、100g/l程度であるため、上記モノリス型担体1の容積に対する酸化セリウムからなる助触媒5の担持量は、15〜100g/lの範囲内に設定することが望ましい。

【0041】

【表2】

	0~38秒 HC浄化率	FTPトータル HC浄化率
三元触媒	5.6%	89.4%
実施例1	70.7%	93.8%
比較例1	71.0%	90.9%

【0042】このデータから、上記実施例1および比較例1に係る排気ガス浄化用触媒では、エンジンの始動直後に排出されたHC成分がHC吸着剤層3に吸着されるため、上記三元触媒に比べてエンジン始動時点から38秒が経過するまで間のHC浄化率を高い値に維持することができることが確認された。

【0043】また、本発明の実施例1に係る排気ガス浄化用触媒では、比較例1に比べてトータルHC浄化率を高い値に維持することができることが確認され、この実車試験データからも、触媒活性種4を被覆するように助触媒5を担持させることにより、上記触媒活性種4を構成する酸化パラジウムの熱劣化を効果的に抑制してその活性を良好状態に維持できることが分る。

【0044】また、上記実施例1に係る排気ガス浄化用触媒に対する助触媒5の担持量を種々の値に変化させた場合に、上記触媒活性種4の熱劣化を抑制する機能がどのように変化するを確認するために行った実験例について以下に説明する。すなわち、モノリス型担体1の容積に対する助触媒5の担持量を、0g/l、15g/l、35g/l、70g/l、100g/lに設定し、上記HC浄化率が50%となる温度T50を測定したところ、下記の表3に示すようなデータが得られた。

【0045】

【表3】

【0047】また、上記実施形態に示すように、モノリ

ス型担体 1 からなる触媒担体に形成された H₂O 吸着剤層 3 に、硝酸セリウム溶液を含浸させて焼成することにより、酸化セリウムからなる触媒 5 を担持させるように構成した場合には、酸化セリウムの粉末をウォッシュコートすることにより担持させた場合に比べ、触媒 5 の粒径を小さくすることができ、この触媒 5 を均一に分散させた状態で上記 H₂O 吸着剤層 3 上に担持させることにより、触媒活性 4 の熱劣化を効果的に抑制することができる。

【0048】すなわち、酸化セリウムの粉末に、20 重量%の水和アルミナと、適量の純水とを加えることによって調製したスラリーを上記 H₂O 吸着剤層 3 に含浸させて上記酸化セリウムの粉末からなる触媒 5 を、70 g/l の割合でモノリス型担体 1 に担持させる比較例 2 と、上記本発明の実施例 1 とを使用して上記 T50 の温度を比較する試験を行ったところ、下記の表 4 に示すようなデータが得られた。

【0049】

【表 4】

	実施例 1	比較例 2
熱処理前	208℃	211℃
熱処理後	222℃	265℃

【0050】このデータから、粒径の小さな酸化セリウム粒子によって触媒 5 を形成した本発明の実施例 1 では、熱処理後における T50 の温度が 222℃ であるのに対し、粒径の大きな酸化セリウムの粉末によって触媒 5 を形成した上記比較例 2 では、熱処理後における T50 の温度が 265℃ となり、触媒活性 4 の熱劣化が顕著であることが確認された。したがって、H₂O 吸着剤層 3 に担持された上記酸化セリウムを主体とする触媒活性 4 の熱劣化を効果的に抑制するためには、上記実施形態に示すように、硝酸セリウム溶液の含浸法により触媒 5 を担持させるように構成することが望ましいことが分かる。

【0051】なお、上記実施形態では、硝酸セリウムからなるセリウム化合物を水に溶解させることによって形成されたセリウム化合物溶液を H₂O 吸着剤層 3 に含浸させるようにしているが、このセリウム化合物溶液の容質として酢酸セリウムまたは硫酸セリウム等のセリウム化合物を使用し、上記セリウム化合物溶液の容媒としてエタノール、エーテル等を使用するように構成してもよい。また、上記パラジウム化合物溶液およびセリウム化合物溶液を、H₂O 吸着剤層 3 にそれぞれ含浸させて乾燥させた後、これらを同時に焼成するように構成してもよい。

【0052】また、上記実施形態に代え、図 4 に示すように、モノリス型担体 1 に形成された H₂O 吸着剤層 3 上に、酸化セリウムからなる触媒 5 a、5 b を担持させるとともに、この触媒層 5 a、5 b の間に酸化パラジウムを主体とする触媒活性 4 を挟持させた状態で、この触媒活性 4 を H₂O 吸着剤層 3 上に担持させるように構成してもよい。

【0053】すなわち、モノリス型担体 1 に Y 型ゼオライトまたは β 型ゼオライトからなる H₂O 吸着剤層 3 をウォッシュコート法により担持させた後、その上に硝酸パラジウム等を含有する溶液を H₂O 吸着剤層 3 に含浸させるとともに、その上に硝酸パラジウム溶液を含浸させた後、さらにその上に硝酸パラジウム等を含有する溶液を H₂O 吸着剤層 3 に含浸させ、上記硝酸パラジウム成分を焼成することによって生成された下層の触媒層 5 a と、上層の触媒層 5 b との間に、上記硝酸パラジウム成分を焼成することによって生成された触媒活性 4 を担持させるように構成してもよい。

【0054】例えば、 β 型ゼオライト（ケイパン 100）の粉末に、20 重量%の水和アルミナからなるバインダーと適量の純水とを加えることによってスラリーを調製し、このスラリーを上記モノリス型担体 1 にウォッシュコートすることにより、1 l の容積を有するモノリス型担体 1 に対して 120 g の β 型ゼオライトを担持させて H₂O 吸着剤層 3 を形成する。

【0055】そして上記 H₂O 吸着剤層 3 に硝酸セリウム水溶液を含浸させ、この水溶液を乾燥させた後、上記硝酸セリウムを焼成することにより、酸化セリウムからなる下層の触媒層 5 a を形成する。上記酸化セリウムのモノリス型担体 1 に容積に対する担持量は、35 g/l に設定する。

【0056】次いで、上記 H₂O 吸着剤層 3 に硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、この水溶液を乾燥させた後、硝酸パラジウムを焼成することにより、酸化パラジウムを主体とする触媒活性 4 を上記下層の触媒層 5 a 上に担持させる。上記酸化パラジウムのモノリス型担体 1 に容積に対する担持量は、10 g/l に設定する。

【0057】さらに、上記 H₂O 吸着剤層 3 に硝酸セリウム水溶液を含浸させ、この水溶液を乾燥させた後、上記硝酸セリウムを焼成することにより、酸化セリウムからなる上層の触媒層 5 b を形成する。上記酸化セリウムのモノリス型担体 1 に容積に対する担持量は、35 g/l に設定する。このようにして酸化セリウムからなる上層の触媒層 5 b と下層の触媒層 5 a との間に、酸化パラジウムからなる触媒活性 4 が挟持される本発明の実施例 2 に係る排気ガス浄化用触媒を製造する。

【0058】また、比較例 3 として、モノリス型担体 1 に 130 g/l の割合で β 型ゼオライトからなる H₂O 吸着剤層 3 を形成するとともに、その上に 10 g/l の割合で酸化パラジウムからなる触媒活性 4 が担持される排気ガス浄化用触媒を使用した。そして、上記実施例 2 および比較例 3 に係る排気ガス浄化用触媒を約 90℃ の温度で 50 時間に亘り熱処理し、その前後で H₂O

成分の50%を浄化できる温度T50の変化状態を確認したところ、下記の表5に示すような実験データが得られた。

【0059】

【表5】

	実施例2	比較例3
熱処理前	187℃	190℃
熱処理後	227℃	271℃

【0060】このデータから、本発明の実施例2では、熱処理前に187℃であった上記T50の温度が熱処理後に227℃に上昇したにすぎないのに対し、比較例3では、熱処理前に190℃であった上記T50が熱処理後に271℃に上昇し、H₂O成分の浄化率が顕著に低下している。このことから、酸化セリウムからなる上層の助触媒層5bと下層の助触媒層5aとの間に、酸化パラジウムからなる触媒活性種4を担持させてなる本発明の実施例2では、助触媒層のない比較例3に比べて触媒活性種4の熱劣化を生じにくくなっていることが分かった。

【0061】また、上記実施例2に係る排気ガス浄化用触媒に対する酸化セリウムからなる助触媒の担持量を種々変化した場合に、上記触媒活性種4の熱劣化を抑制する機能がどのように変化するを確認するために行った実験例について以下に説明する。すなわち、モノリス型担体1の容積に対する助触媒層5a、5bの酸化セリウム担持量を、それぞれ0g/l、15g/l、35g/l、70g/lに設定し、上記H₂O浄化率が50%となる温度T50を測定したところ、下記の表6に示すような実験データが得られた。

【0062】

【表6】

下層の助触媒担持量(g/l)	上層のCeO ₂ 担持量(g/l)			
	0	15	35	70
0	271℃	229℃	227℃	231℃
15	267℃	229℃	224℃	232℃
35	273℃	225℃	227℃	235℃
70	269℃	227℃	229℃	242℃

【0063】上記データから、上層の助触媒層5bに対する酸化セリウムの担持量を15～35g/lの範囲内に設定するとともに、下層の助触媒層5aに対する酸化セリウムの担持量を0～70g/lの範囲内に設定することにより、熱処理後のT50の温度を230℃未満に維持して触媒活性種4の熱劣化を抑制できることが確認された。

【0064】また、上記触媒活性種4の熱劣化をさらに

効果的に抑制するためには、上記触媒活性種4を構成する酸化パラジウムに酸化ロジウムを添加するとともに、この酸化ロジウムの上記酸化パラジウムに対する重量比が1/20～1/100の範囲内となるように設定することが望ましい。すなわち、上記酸化ロジウムを添加することにより、上記触媒活性種4を構成する酸化パラジウムと、助触媒5を構成する酸化セリウムとが酸素を共用化する構造を安定させることができ、上記酸化パラジウムが加熱されて酸素が脱離した場合に、これに上記酸化セリウムから放出された酸素を結合させる作用が上記酸化ロジウムによって促進することができる。

【0065】なお、上記酸化ロジウムの添加量を上記範囲に設定したのは、酸化パラジウムに対する酸化ロジウムの重量比が1/100未満になると、この酸化ロジウムにより上記酸化パラジウムの熱劣化を抑制する機能が不十分となり、また酸化パラジウムに対する酸化ロジウムの重量比が1/20を超える、酸化パラジウムの含有量が減少して上記H₂O成分の浄化機能が低下することになるためである。

【0066】また、上記実施形態では、比較的大きな孔徑を有する多数の細孔が形成されたY型ゼオライトまたはβ型ゼオライトによってH₂O吸着剤層3を形成したため、各層のH₂O成分等の未燃成分を上記細孔内に効果的に吸着させることができ、優れた吸着性能が得られることになる。

【0067】そして、上記H₂O吸着剤層3の熱劣化を抑制するためには、このH₂O吸着剤層3を構成するゼオライトの結晶に、予め脱アルミニウム処理を施すことが望ましい。すなわち、上記ゼオライトの結晶をモノリス型担体1に担持させてH₂O吸着剤層3を形成する前に、このゼオライトの結晶を硝酸溶液等の酸性溶液中に浸漬することにより、結晶構造が破壊されることなく、ゼオライト中のアルミニウム成分を静的に脱離させる処理を行う。

【0068】上記脱アルミニウム処理を行う際には、排気ガス浄化装置の使用時に、H₂O吸着剤層3を構成するゼオライト中のアルミニウム成分が動的に脱離することによって起因してその結晶構造が破壊されることがないように、残留アルミニウム率が適正値となるように脱アルミニウム度の下限値を設定する。また、上記脱アルミニウム処理が過度に行われてβ型ゼオライトの結晶構造の骨組みが破壊されることを防止するため、β型ゼオライトの比表面積が適正値となるように上記脱アルミニウム度の上限値を設定する。

【0069】例えば、β型ゼオライトの結晶によってH₂O吸着剤層3を形成する場合においては、このβ型ゼオライトの結晶を60～80℃の温度下において、規定度が4～6Nに設定された硝酸溶液中に、6～8時間亘って浸漬して洗浄する。これによって上記β型ゼオライトの残留アルミニウム率が20%未満となるように脱アルミ

ニウム度の下限値が設定されるとともに、 β 型ゼオライトの比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上に維持されるように脱アルミニウム度の上限値が設定された脱アルミニウム処理が上記 β 型ゼオライトに施されることになる。

【0070】このようにH₂C吸着剤層3を構成する β 型ゼオライトに、予め脱アルミニウム処理を施すことにより、上記 β 型ゼオライトの耐熱性を向上させるようにしたため、上記H₂C吸着剤層3が担持された排気ガス浄化装置の使用時に、排気ガス等によって上記H₂C吸着剤層3が加熱された場合においても、上記 β 型ゼオライト中のアルミニウム成分が動的に脱離することがなく、これに起因した結晶構造の破壊を効果的に抑制することができる。したがって、上記H₂C吸着剤層3のH₂C成分の吸着性能を長期間に亘り、良好状態に維持することができる。

【0071】特に上記実施形態に示すように、 β 型ゼオライトの残留アルミニウム率が20%未満となるように脱アルミニウム度の下限値を設定するとともに、 β 型ゼオライトの比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上に維持されるように脱アルミニウム度の上限値を設定した場合には、上記脱アルミニウム処理時に、 β 型ゼオライトの結晶構造が破壊されるという事態を生じることなく、適度の処理を施して上記H₂C吸着剤層3の熱劣化を効果的に抑制することができる。

【0072】すなわち、図5に示すように、硝酸溶液の規定度および処理時間をそれぞれ種々の値に設定するとともに、 β 型ゼオライトに対する硝酸溶液の容量を30倍重量に設定し、かつ反応温度を 80°C に設定して脱アルミニウム処理を実行する実験を行ったところ、硝酸溶液の規定度が高いほど β 型ゼオライトの残留アルミニウム率が小さくなって脱アルミニウム度が増大し、かつ処理時間が長いほど β 型ゼオライトの脱アルミニウム度が増大することが確認された。

【0073】例えば、上記処理時間を6時間に設定するとともに、硝酸溶液の規定度を1N、2N、4N、6N、8Nに設定した場合には、残留アルミニウム率がそれぞれ4.7、3.2、2.1、9.5、0.12、0.43、0.0%となり、脱アルミニウム度がそれぞれ52.6、68.7、78.05、99.88、99.57、100.0%となった。

【0074】そして、脱アルミニウム度が上記の各値に設定された β 型ゼオライトによってH₂C吸着剤層3を形成し、その比表面積をBET等温吸着式に基づいて求めるとともに、上記H₂C吸着剤層3を 900°C の温度下で50時間に亘り熱処理した後の比表面積を求めたところ、図6に示すようなデータが得られた。このデータから脱アルミニウム処理を施した本発明の実施例では、脱アルミニウム処理を施していない比較例に比べて、熱処理における比表面積の低下率が小さく、耐熱性が向上していることが確認された。

【0075】特に、上記脱アルミニウム処理を実行する際に、硝酸溶液の規定度を4Nまたは6Nに設定して脱アルミニウム度が100%に近い値となるように構成した場合には、熱処理後の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上に維持できるのに対し、上記規定度を1Nまたは2Nとして脱アルミニウム度を80%未満に設定した場合に、熱処理後の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下となり、耐熱性の向上効果が低くなることが確認された。したがって、上記データから残留アルミニウム率が20%未満となるように、脱アルミニウム度の下限値を設定することが望ましいことが分かった。

【0076】一方、上記脱アルミニウム処理を実行する際に、硝酸溶液の規定度を8Nに設定して残留アルミニウム率が0%となる過度の脱アルミニウム処理を施した場合、つまり脱アルミニウム度が100%となって熱処理前の比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 未満に低下するように構成した場合には、熱処理後に比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下に低下し、耐熱性が却って低下することが確認された。したがって、上記データから β 型ゼオライトの比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上となるように、脱アルミニウム度の上限値を設定することが望ましいことが分かった。

【0077】また、図5のデータから硝酸溶液の規定度を4N～6Nの範囲内に設定するとともに、処理時間を6～8時間の範囲内に設定することにより、残留アルミニウム率が20%未満となるように脱アルミニウム度の上限値を設定し、かつ β 型ゼオライトの比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上となるように、脱アルミニウム度の上限値を設定できることが分かった。

【0078】さらに、図7に示すように、脱アルミニウム処理の温度および処理時間をそれぞれ種々の値に設定するとともに、 β 型ゼオライトに対する硝酸溶液の容量を30倍重量に設定するとともに、硝酸溶液の規定度を6Nに設定して脱アルミニウム処理を実行する実験を行ったところ、処理温度が高いほど β 型ゼオライトの残留アルミニウム率が小さくなって脱アルミニウム度が増大し、かつ処理時間が長いほど β 型ゼオライトの脱アルミニウム度が増大することが確認された。

【0079】例えば、上記処理時間を6時間に設定するとともに、処理温度を 25°C 、 40°C 、 60°C 、 80°C 、 90°C に設定した場合には、残留アルミニウム率がそれぞれ61.57、48.23、11.92、0.43、0.0%となり、脱アルミニウム度がそれぞれ38.43、51.77、88.08、99.57、100.0%となった。

【0080】そして、脱アルミニウム度が上記の各値に設定された β 型ゼオライトによってH₂C吸着剤層3を形成し、その比表面積をBET等温吸着式に基づいて求めるとともに、上記H₂C吸着剤層3を 900°C の温度下で50時間に亘り熱処理した後の比表面積を求めたところ、図8に示すようなデータが得られた。このデータが

ら上記処理時間を6～8時間の範囲内に設定するとともに、処理温度を60～80℃の範囲内に設定することにより、残留アルミニウム率が20%未満となるように脱アルミニウム度の上限値を設定するとともに、β型ゼオライトの比表面積が500m²/g以上となるように脱アルミニウム度の上限値を設定して、H₂C吸着剤層3の耐熱性を効果的に向上させることが分かる。

【0081】上記のように脱アルミニウム処理されたβ型ゼオライトによって形成されたH₂C吸着剤層3を有する排気ガス浄化装置に、模擬ガスを供給することにより、H₂C成分の吸着性能を評価する実験例について以下に説明する。この実験には、1.6lの容量を有する排気ガス浄化装置のモノリス型担体1に、150g/lの割合でβ型ゼオライトからなるH₂C吸着剤層3を保持させるとともに、その表面に酸化パラジウムを主体とする触媒活性種4と、酸化セリウムからなる助触媒5とをそれぞれ10g/l、70g/lの割合で保持させるものを使用した。そして、上記排気ガス浄化装置を900℃の温度下で50時間直り熱処理し、その前後で上記吸着性能の変化状態を比較する実験を行った。

【0082】また、上記実験に使用する模擬ガスは、13.9%の二酸化炭素(CO₂)と、0.2%の水素(H₂)と、0.6%の酸素(O₂)と、230ppmのトルエン(C₇H₈)と、0.6%の二酸化酸素(CO)と、0.1%の窒素酸化物(NOx)と、バランス用の窒素ガス(N₂)とからなり、A/Fが14.7前後に設定されたものを使用し、55000h⁻¹の空間速度(SV)で供給した。

【0083】そして、上記β型ゼオライトを、80℃の温度下において、4Nの規定度を有する硝酸溶液中に、6時間浸漬することにより、脱アルミニウム処理を施した本発明の実施例と、脱アルミニウム処理が施されていない比較例とにおいて、H₂C吸着剤層3に吸着されたトルエンの吸着率を測定する実験を行ったところ、以下のようなデータが得られた。

【0084】すなわち、雰囲気温度を室温から毎分10℃ずつ上昇して200℃まで昇温させつつ、上記模擬ガス中のトルエンをH₂C吸着剤層3に吸着させてその吸着率を測定したところ、図9および図10に示すようなデータが得られた。すなわち、上記排気ガス浄化装置を熱処理する前には、図9に示すように、脱アルミニウム処理が施された本発明の実施例では、脱アルミニウム処理が施されていない比較例に比べてトルエンの吸着率がやや高かった。

【0085】そして、上記排気ガス浄化装置の熱処理後には、図10に示すように、脱アルミニウム処理が施された本発明の実施例では、トルエンの吸着率がほとんど変化していないのに対し、脱アルミニウム処理が施されていない比較例では、トルエンの吸着率が顕著に低下し、上記実施例よりもH₂C成分の吸着性能が悪化したこ

とが確認された。この実験データからも、脱アルミニウム処理を施すことにより、H₂C吸着剤の熱劣化を効果的に抑制できることが分かる。

【0086】さらに、上記排気ガス浄化装置を車両に搭載してFTPモード走行試験を行い、H₂C吸着率および1マイル当りのH₂C排出量を測定したところ、図11および図12に示すようなデータが得られた。この図9に示すH₂C吸着率は、エンジン始動時点から3秒が経過するまで間におけるH₂C浄化率の測定値を代用した。

【0087】上記図11および図12に示すデータからも、脱アルミニウム処理が施された本発明の実施例では、上記熱処理の前後でトルエンの吸着率がほとんど変化していないのに対し、脱アルミニウム処理が施されていない比較例では、トルエンの吸着率が熱処理の前後で顕著に低下していることが確認され、脱アルミニウム処理を施すことにより、H₂C吸着剤の熱劣化を効果的に抑制できることが分かる。

【0088】なお、上記実施形態では、排気ガスが導入される複数の貫通孔2を有するモノリス型担体1からなる触媒担体が設けられたモノリス型排気ガス浄化装置について説明したが、ベレット状の触媒担体にH₂C吸着剤層を保持させてなるベレット型排気ガス浄化装置においても本発明を適用可能である。

【0089】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1に係る発明は、触媒担体に多数の細孔を有するH₂C吸着剤層を形成し、このH₂C吸着剤層上に、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種を保持させるとともに、この触媒活性種を被覆するように酸素吸蔵能力を有する助触媒を保持させたため、上記H₂C吸着剤層に吸着された後、このH₂C吸着剤層から離脱したH₂C成分を上記助触媒から放出された酸素を利用して酸化させることにより、排気ガスを効果的に浄化できるとともに、上記酸化パラジウムが還元されることに起因して触媒活性種の熱劣化することを効果的に防止できるという利点がある。

【0090】また、請求項2に係る発明は、酸化セリウムからなる助触媒によって触媒活性種を被覆したため、上記酸化セリウムから放出される酸素を利用して排気ガスを効果的に浄化できるとともに、上記酸化パラジウムが還元されることに起因して触媒活性種の熱劣化を効果的に防止できるという利点があることが分かる。

【0091】また、請求項3に係る発明は、触媒担体の容積に対する酸化セリウムの担持量を15～100g/lの範囲内に設定したため、上記H₂C成分を確実に酸化させるとともに、上記酸化パラジウムの熱劣化を効果的に抑制するために必要な酸素を上記助触媒から供給することが出来る。

【0092】また、請求項4に係る発明は、比較的大きな孔径を有する多数の細孔が形成されたγ型ゼオライ

トまたは β 型ゼオライトによってH₂C吸着剤層を形成したため、各種のH₂C成分等の未燃成分を上記細孔内に効果的に吸着させることができ、優れた吸着性能が得られるという利点がある。

【0093】また、請求項5に係る発明は、触媒担体にゼオライトをウォッシュコートしてH₂C吸着剤層を形成した後、パラジウム化合物溶液を上記H₂C吸着剤層に含浸させるとともに、その上にセリウム化合物溶液を含浸させ、上記パラジウム化合物およびセリウム化合物を焼成することにより生成した酸化パラジウムを主体とする触媒活性種と、酸化セリウムからなる助触媒とをH₂C吸着剤層に担持させるように構成したため、上記酸化パラジウムおよび酸化セリウムの粒径を小さな値に設定してこれらを均一に分散させた状態で担持させることができるとともに、上記酸化パラジウムを酸化セリウムによって効果的に被覆することができ、これによって上記H₂C吸着剤層から離脱したH₂C成分を効果的に浄化できる排気ガス浄化用触媒を容易に製造できるという利点がある。

【0094】また、請求項6に係る発明は、触媒担体にゼオライトをウォッシュコートしてH₂C吸着剤層を形成した後、このH₂C吸着剤層にセリウム化合物溶液を含浸させるとともに、その上にパラジウム化合物溶液を含浸させた後、さらにその上にセリウム化合物溶液を含浸させ、このパラジウム化合物およびセリウム化合物を焼成することにより生成した酸化セリウムからなる下層の助触媒層と上層の助触媒層との間に、酸化パラジウムを主体とする触媒活性種を担持させるように構成したため、上記H₂C吸着剤層上に均一に分散した状態で担持された酸化セリウムからなる下層の助触媒層と、上層の助触媒層との間で上記触媒活性種を適正状態で担持させ、この触媒活性種によって上記H₂C吸着剤層から離脱したH₂C成分を効果的に浄化できるとともに、この触媒活性種の

熱劣化を効果的に抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る排気ガス浄化用触媒の実施例を示す全体説明図である。

【図2】排気ガス浄化用触媒の要部を示す部分拡大図説明図である。

【図3】比較例に係る排気ガス浄化用触媒の構成を示す説明図である。

【図4】排気ガス浄化用触媒の別の実施例を示す説明図である。

【図5】ゼオライトの残留アルミニウム率と、硝酸溶液の規定度および処理時間との対応関係を示すグラフである。

【図6】H₂C吸着剤の比表面積と、ゼオライトの脱アルミニウム率との対応関係を示すグラフである。

【図7】ゼオライトの残留アルミニウム率と、硝酸溶液の温度および処理時間との対応関係を示すグラフである。

【図8】H₂C吸着剤の比表面積と、ゼオライトの脱アルミニウム率との対応関係を示すグラフである。

【図9】H₂C吸着剤を熱処理する前におけるトルエン吸着率の変化状態を示すグラフである。

【図10】H₂C吸着剤を熱処理した後におけるトルエン吸着率の変化状態を示すグラフである。

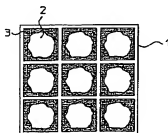
【図11】H₂C吸着率の実験評価試験データを示すグラフである。

【図12】H₂C排出量の実験評価試験データを示すグラフである。

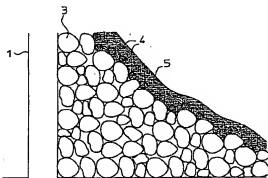
【符号の説明】

- 1 モノリス型担体（触媒担体）
- 2 H₂C吸着剤層
- 3 触媒活性種
- 4 助触媒

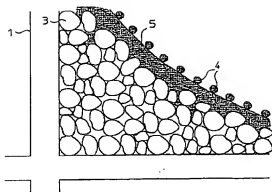
【図1】



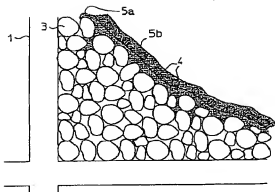
【図2】



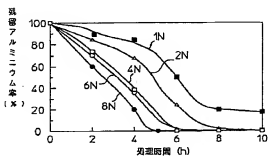
【図3】



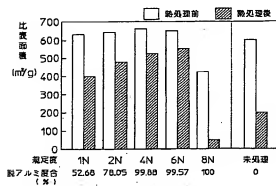
【図4】



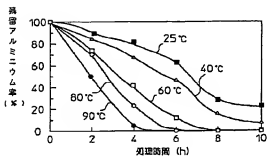
【図5】



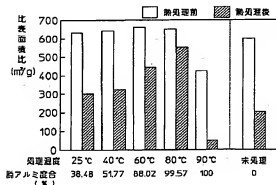
【図6】



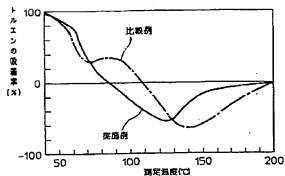
【図7】



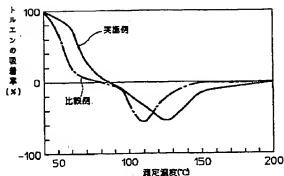
【図8】



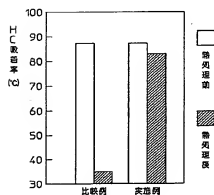
【図9】



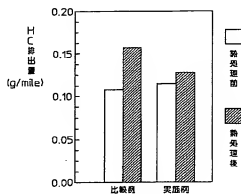
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 國府田 由紀
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
 株式会社内